

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-155370

(43)Date of publication of application : 31.05.2002

(51)Int.Cl.

C23C 16/513  
B01J 19/08  
C23C 16/515  
H01L 21/205  
H01L 21/3065  
H05H 1/24

(21)Application number : 2000-346865

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD  
CHEMITRONICS CO LTD

(22)Date of filing : 14.11.2000

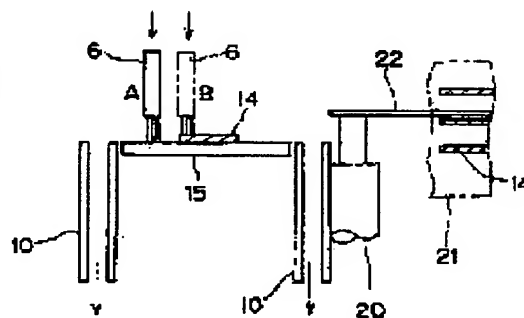
(72)Inventor : YARA TAKUYA  
YUASA MOTOKAZU  
HONMA KOJI

## (54) METHOD AND SYSTEM FOR ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMA TREATMENT

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method and a system for atmospheric pressure plasma treatment by which stable plasma can be brought into contact with an object to be treated and treatment can be efficiently performed in bringing plasma into contact with the object to be treated in the atmospheric pressure plasma treatment method under a pressure in the vicinity of the atmospheric pressure.

**SOLUTION:** A solid dielectric is set on the opposed plane of at least either of a couple of mutually opposed electrodes under a pressure in the vicinity of the atmospheric pressure, and process gas is introduced between the couple of mutually opposed electrodes and an electric field is applied between the electrodes, and the resultant plasma is brought into contact with the object to be treated to apply treatment to the object to be treated. In the method and system for atmospheric pressure plasma treatment, in bringing the plasma into contact with the object to be treated, predischage is performed until stable state of electric discharge is reached and then the plasma is brought into contact with the object to be treated.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-155370

(P 2 0 0 2 - 1 5 5 3 7 0 A)

(43) 公開日 平成14年5月31日 (2002.5.31)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C23C 16/513		C23C 16/513	4G075
B01J 19/08		B01J 19/08	H 4K030
C23C 16/515		C23C 16/515	5F004
H01L 21/205		H01L 21/205	5F045
21/3065		H05H 1/24	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-346865 (P 2000-346865)

(22) 出願日 平成12年11月14日 (2000.11.14)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(71) 出願人 597125863

株式会社ケミトロニクス

東京都東大和市立野2-703

(72) 発明者 屋良 卓也

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

(74) 代理人 100106596

弁理士 河備 健二

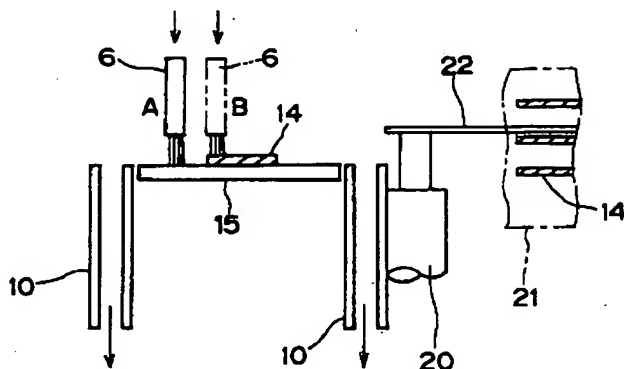
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 常圧プラズマ処理方法及びその装置

(57) 【要約】

【課題】 大気圧近傍の圧力下の常圧プラズマ処理方法において、プラズマを被処理体に接触させる際、安定したプラズマを被処理体に接触させ、処理を効率的に行うことができる常圧プラズマ処理方法及びその装置を提供。

【解決手段】 大気圧近傍の圧力下で、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の対向電極間に処理ガスを導入して電極間に電界を印加することにより得られるプラズマを被処理体に接触させて被処理体を処理する方法であって、該プラズマを被処理体に接触させる際、放電状態が安定するまで予備放電を行い、その後にプラズマを被処理体に接触させることを特徴とする常圧プラズマ処理方法及び装置。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 大気圧近傍の圧力下で、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の対向電極間に処理ガスを導入して電極間に電界を印加することにより得られるプラズマを被処理体に接触させて被処理体を処理する方法であって、該プラズマを被処理体に接触させる際、放電状態が安定するまで予備放電を行い、その後にプラズマを被処理体に接触させることを特徴とする常圧プラズマ処理方法。

【請求項2】 プラズマを被処理体に接触させる機構が、ガス吹き出し口ノズルを有する固体誘電体を通して対向電極間で発生したプラズマを被処理体に向かって導くようになされていることを特徴とする請求項1記載の常圧プラズマ処理方法。

【請求項3】 予備放電後にガス吹き出し口ノズルを被処理体表面上に移動させるノズル体待機機構を有することを特徴とする請求項1又は2に記載の常圧プラズマ処理方法。

【請求項4】 電界がパルス状の電界であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の常圧プラズマ処理方法。

【請求項5】 パルス状の電界が、パルス立ち上がり及び／又は立ち下がり時間が $100\mu s$ 以下、電界強度が $0.5\sim 250kV/cm$ であることを特徴とする請求項4に記載の常圧プラズマ処理方法。

【請求項6】 パルス状の電界が、周波数が $0.5\sim 100kHz$ 、パルス継続時間が $1\sim 1000\mu s$ であることを特徴とする請求項4又は5に記載の常圧プラズマ処理方法。

【請求項7】 常圧プラズマ処理装置において、少なくとも一方の対向面に固体誘電体が設置された一対の対向電極と、当該一対の対向電極間に処理ガスを導入する機構、該電極間に電界を印加する機構、予備放電後にプラズマを被処理体に接触させる機構を備えてなることを特徴とする常圧プラズマ処理装置。

【請求項8】 予備放電後にプラズマを被処理体に接触させる機構が、ガス吹き出し口ノズルを有する固体誘電体を通して対向電極間で発生したプラズマを被処理体に向かって導くようになされていることを特徴とする請求項7に記載の常圧プラズマ処理装置。

【請求項9】 予備放電後にガス吹き出し口ノズルを被処理体表面上に移動させるノズル体待機機構を有することを特徴とする請求項7又は8に記載の常圧プラズマ処理装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、常圧プラズマ処理方法及びその装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来から、低圧条件下でグロー放電プラ

ズマを発生させて被処理体の表面改質、又は被処理体上に薄膜形成を行う方法が実用化されている。しかし、これらの低圧条件下における処理は、真空チャンバー、真空排気装置等が必要であり、表面処理装置は高価なものとなり、大面積基板等を処理する際にはほとんど用いられていなかった。このため、大気圧近傍の圧力下で放電プラズマを発生させる方法が提案されてきている。

【0003】 これまでの常圧プラズマ処理法としては、ヘリウム雰囲気下で処理を行う方法が特開平2-48626号公報に、アルゴンとアセトン及び／又はヘリウムからなる雰囲気下で処理を行う方法が特開平4-74525号公報に開示されている。しかし、上記方法はいずれも、ヘリウム又はアセトン等の有機化合物を含有するガス雰囲気中でプラズマを発生させるものであり、ガス雰囲気が限定される。さらに、ヘリウムは高価であるため工業的には不利であり、有機化合物を含有させた場合には、有機化合物自身が被処理体と反応する場合が多く、所望する表面改質処理等が出来ないことがある。

【0004】 また、半導体素子等の製造における膜形成、ドライエッチング処理等においては、従来の常圧プラズマ法では、処理速度が遅く工業的なプロセスには不利である。さらに、高温での薄膜形成又はドライエッチング処理においては、プラズマが安定していない状態で被処理体に吹き付けると安定した薄膜が得られなかったり、欠陥のある薄膜が形成されたり、表面処理が均一になされない等の問題があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記問題に鑑み、大気圧近傍の圧力下の常圧プラズマ処理方法において、プラズマを被処理体に接触させる際、安定したプラズマを被処理体に接触させ、処理を効率的に行うことができる常圧プラズマ処理方法及びその装置を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、大気圧条件下で放電状態を安定させてからプラズマを被処理体に吹き付ける機構を用いることにより、簡便に、効率的にプラズマ処理を行うことができることを見出し、本発明を完成させた。

【0007】 すなわち、本発明の第1の発明は、大気圧近傍の圧力下で、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の対向電極間に処理ガスを導入して電極間に電界を印加することにより得られるプラズマを被処理体に接触させて被処理体を処理する方法であって、該プラズマを被処理体に接触させる際、放電状態が安定するまで予備放電を行い、その後にプラズマを被処理体に接触させることを特徴とする常圧プラズマ処理方法である。

【0008】 また、本発明の第2の発明は、プラズマを

10

20

30

40

50

被処理体に接触させる機構が、ガス吹き出し口ノズルを有する固体誘電体を通して対向電極間で発生したプラズマを被処理体に向かって導くようになされていることを特徴とする第1の発明に記載の常圧プラズマ処理方法である。

【0009】また、本発明の第3の発明は、予備放電後にガス吹き出し口ノズルを被処理体表面上に移動させるノズル体待機機構を有することを特徴とする第1又は2の発明に記載の常圧プラズマ処理方法である。

【0010】また、本発明の第4の発明は、電界がパルス状の電界であることを特徴とする第1～3のいずれかの発明に記載の常圧プラズマ処理方法である。

【0011】また、本発明の第5の発明は、パルス状の電界が、パルス立ち上がり及び／又は立ち下がり時間が $100\mu\text{s}$ 以下、電界強度が $0.5\sim 250\text{kV/cm}$ であることを特徴とする第4の発明に記載の常圧プラズマ処理方法である。

【0012】また、本発明の第6の発明は、パルス状の電界が、周波数が $0.5\sim 100\text{kHz}$ 、パルス継続時間が $1\sim 1000\mu\text{s}$ であることを特徴とする第4又は5の発明に記載の常圧プラズマ処理方法である。

【0013】また、本発明の第7の発明は、常圧プラズマ処理装置において、少なくとも一方の対向面に固体誘電体が設置された一对の対向電極と、当該一对の対向電極間に処理ガスを導入する機構、該電極間に電界を印加する機構、該電界により得られるプラズマを被処理体に接触させる際、放電が安定するまで予備放電を行い、その後にプラズマを被処理体に接触させる機構を備えてなることを特徴とする常圧プラズマ処理装置である。

【0014】また、本発明の第8の発明は、プラズマを被処理体に接触させる機構が、ガス吹き出し口ノズルを有する固体誘電体を通して対向電極間で発生したプラズマを被処理体に向かって導くようになされていることを特徴とする第7の発明に記載の常圧プラズマ処理装置である。

【0015】また、本発明の第9の発明は、予備放電後にガス吹き出し口ノズルを被処理体表面上に移動させるノズル体待機機構を有することを特徴とする第7又は8の発明に記載の常圧プラズマ処理装置である。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の常圧プラズマ処理方法及び装置は、大気圧近傍の圧力下で、対向する一对の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一对の対向電極間に処理ガスを導入し、当該電極間に電界、好ましくはパルス状の電界を印加することにより、得られる該処理ガスのプラズマを被処理体に接触させる常圧プラズマ処理方法において、プラズマを被処理体に接触させる際、放電開始後、プラズマが安定するまで予備放電を行い、その後にプラズマを被処理体に接触させる常圧プラズマ処理方法及び装置である。以下、本発明

を詳細に説明する。

【0017】上記大気圧近傍の圧力下とは、 $1.333\times 10^4\sim 10.664\times 10^4\text{Pa}$ の圧力下を指す。中でも、圧力調整が容易で、装置が簡便になる $9.331\times 10^4\sim 10.397\times 10^4\text{Pa}$ の範囲が好ましい。

【0018】大気圧近傍の圧力下では、ヘリウム、ネオン等の特定のガス以外は安定してプラズマ放電状態が保持されずに瞬時にアーク放電状態に移行することが知られているが、パルス状の電界を印加することにより、アーク放電に移行する前に放電を止め、再び放電を開始するというサイクルが実現されていると考えられる。

【0019】大気圧近傍の圧力下においては、本発明のパルス状の電界を印加する方法によって、初めて、ヘリウム等のプラズマ放電状態からアーク放電状態に至る時間が長い成分を含有しない雰囲気において、安定して放電プラズマを発生させることが可能となる。

【0020】なお、本発明の方法によれば、プラズマ発生空間中に存在する気体の種類を問わずグロー放電プラズマを発生させることが可能である。公知の低圧条件下におけるプラズマ処理はもちろん、特定のガス雰囲気下の大気圧プラズマ処理においても、外気から遮断された密閉容器内で処理を行うことが必須であったが、本発明のグロー放電プラズマ処理方法によれば、開放系、あるいは、気体の自由な流失を防ぐ程度の低気密系での処理が可能となる。

【0021】さらに、大気圧での処理により高密度のプラズマ状態を実現出来るため、連続処理等のプラズマ処理プロセスを行う上で大きな意義を有する。上記高密度のプラズマ状態の実現には、本発明が有する2つの作用が関係する。

【0022】第1に、電界強度が $0.5\sim 250\text{kV/cm}$ で、立ち上がり時間が $100\mu\text{s}$ 以下という、急峻な立ち上がりを有するパルス電界を印加することにより、プラズマ発生空間中に存在する気体分子が、効率よく励起する作用である。立ち上がりが遅いパルス電界を印加することは、異なる大きさを有するエネルギーを段階的に投入することに相当し、まず低エネルギーで電離する分子、すなわち、第一イオン化ポテンシャルの小さい分子の励起が優先的に起こり、次に高いエネルギーが投入された際にはすでに電離している分子がより高い準位に励起し、プラズマ発生空間中に存在する分子を効率よく電離することは難しい。これに対して、立ち上がり時間が $100\mu\text{s}$ 以下であるパルス電界によれば、空間中に存在する分子に一斉にエネルギーを与えることになり、空間中の電離した状態にある分子の絶対数が多く、すなわちプラズマ密度が高いということになる。

【0023】第2に、ヘリウム以外のガス雰囲気のプラズマを安定して得られることにより、ヘリウムより電子を多くもつ分子、すなわちヘリウムより分子量の大きい

分子を雰囲気ガスとして選択し、結果として電子密度の高い空間を実現する作用である。一般に電子を多く有する分子の方が電離はしやすい。前述のように、ヘリウムは電離しにくい成分であるが、一旦電離した後はアークに至らず、グロープラズマ状態で存在する時間が長いいため、大気圧プラズマにおける雰囲気ガスとして用いられてきた。しかし、放電状態がアークに移行することを防止できるのであれば、電離しやすい、質量数の大きい分子を用いるほうが、空間中の電離した状態にある分子の絶対数を多くすることができ、プラズマ密度を高めることができる。従来技術では、ヘリウムが90%以上存在する雰囲気下以外でのグロー放電プラズマを発生することは不可能であり、唯一、アルゴンとアセトンとからなる雰囲気中でsin波により放電を行う技術が特開平4-74525号公報に開示されているが、本発明者らの追試によれば、実用レベルで安定かつ高速の処理を行えるものではない。また、雰囲気中にアセトンを含むため、親水化目的以外の処理は不利である。

【0024】上述のように、本発明は、ヘリウムより多数の電子を有する分子が過剰に存在する雰囲気、具体的には分子量10以上の化合物を10体積%以上含有する雰囲気下において、はじめて安定したグロー放電を可能にし、これによって表面処理に有利な、高密度プラズマ状態を実現するものである。

【0025】本発明で用いる処理ガスとしては、電界、好ましくはパルス電界を印加することによってプラズマを発生するガスであれば、特に限定されず、処理目的により種々のガスを使用できる。

【0026】薄膜の原料としての原料ガスとして、例えば、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 等のシラン含有ガスからアモルファスシリコン膜、ポリシリコン膜、また上記シラン含有ガスと無水アンモニア、窒素ガス等の窒素含有ガスから、 $\text{SiN}$ 膜が形成される。

【0027】また、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、テトラエトキシシラン等のシラン含有ガスと酸素ガスから $\text{SiO}_2$ 等の酸化膜が得られる。

【0028】また、 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{MoCl}_5$ 、 $\text{WF}_6$ 、 $\text{Cu}(\text{HFAcAc})_2$ 、 $\text{TiCl}_4$ 等又は $\text{SiH}_4$ 等のシランガスの混合ガスから、 $\text{Al}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Cu}$ 等の金属薄膜、 $\text{TiSi}_2$ 、 $\text{WSi}_2$ 等の金属シリサイド薄膜を形成することができる。

【0029】また、 $\text{In}(\text{O}i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Zn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 等より $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{Al}$ 等の透明導電膜が形成される。

【0030】また、 $\text{B}_2\text{H}_6$ 、 $\text{BCl}_3$ と $\text{NH}_3$ ガス等から $\text{BN}$ 膜、 $\text{SiF}_4$ ガスと酸素ガス等から $\text{SiOF}$ 膜、 $\text{HSi}(\text{OR})_3$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OR})_3$ 、 $(\text{CH}$

$)_2\text{Si}(\text{OR})_2$ 等からポリマー膜等が形成される。

【0031】また、 $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、 $\text{Y}(\text{O}i\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Hf}(\text{O}i\text{C}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 等から $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 等の酸化膜等が形成される。

【0032】さらに、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{CF}_3\text{CFCF}_2$ 、 $\text{C}_4\text{F}_8$ 等のフッ素含有化合物ガス、 $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 等の酸素含有化合物ガス、 $\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 等の窒素含有化合物ガス、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$ 等のイオウ含有化合物ガス、アクリル酸、メタクリルアミド、ポリエチレングリコールジメタクリル酸エステル等の重合性親水モノマーガス等をそれぞれの目的に応じて用いることができる。

【0033】また、ハロゲン系ガスを用いてエッチング処理、ダイシング処理を行ったり、酸素系ガスを用いてレジスト処理や有機物汚染の除去を行ったり、アルゴン、窒素等の不活性ガスによるプラズマで表面クリーニングや表面改質を行うこともできる。

【0034】本発明では、上記原料ガスをそのまま処理ガスとして用いてもよいが、経済性及び安全性等の観点から、原料ガスを希釈ガスによって希釈し、これを処理ガスとして用いることもできる。希釈ガスとしては、ネオン、アルゴン、キセノン等の希ガス、窒素ガス等が挙げられる。これらは単独でも2種以上を混合して用いてもよい。従来、大気圧近傍の圧力下においては、ヘリウムの存在下の処理が行われてきたが、本発明の電界、好ましくはパルス状の電界を印加する方法によれば、上述のように、ヘリウムに比較して安価なアルゴン、窒素ガス中において安定した処理が可能である。

【0035】従来、大気圧近傍の圧力下においては、ヘリウムが大過剰に存在する雰囲気下で処理が行われてきたが、本発明の方法によれば、ヘリウムに比較して安価なアルゴン、窒素等の気体中における安定した処理が可能であり、さらに、これらの分子量の大きい、電子をより多く有するガスの存在下で処理を行うことにより、高密度プラズマ状態を実現し、処理速度を上げることが出来るため、工業上大きな優位性を有する。

【0036】原料ガスと希釈ガスとの混合比は、使用する希釈ガスの種類により適宜決定される。原料ガスの濃度が、処理ガス中の0.01~10体積%であることが好ましく、より好ましくは0.1~10体積%である。

【0037】上記電極としては、例えば、銅、アルミニウム等の金属単体、ステンレス、真鍮等の合金、金属間化合物等からなるものが挙げられる。上記対向電極は、電界集中によるアーク放電の発生を避けるために、対向電極間の距離が略一定となる構造であることが好ましい。この条件を満たす電極構造としては、例えば、平行平板型、円筒対向平板型、球対向平板型、双曲面对向平板型、同軸円筒型構造等が挙げられる。

【0038】また、略一定構造以外では、円筒対向円筒型で円筒曲率の大きなものもアーク放電の原因となる電界集中の度合いが小さいので対向電極として用いることができる。曲率は少なくとも半径20mm以上が好ましい。固体誘電体の誘電率にもよるが、それ以下の曲率では、電界集中によるアーク放電が集中しやすい。それぞれの曲率がこれ以上であれば、対向する電極の曲率が異なっても良い。曲率は大きいほど近似的に平板に近づくため、より安定した放電が得られるので、より好ましくは半径40mm以上である。

【0039】さらに、プラズマを発生させる電極は、一對のうち少なくとも一方に固体誘電体が配置されていれば良く、一對の電極は、短絡に至らない適切な距離をあけた状態で対向してもよく、直交してもよい。

【0040】上記固体誘電体は、電極の対向面の一方又は双方に設置される。この際、固体誘電体と設置される側の電極が密着し、かつ、接する電極の対向面を完全に覆うようにすることが好ましい。固体誘電体によって覆われずに電極同士が直接対向する部位があると、そこからアーク放電が生じやすいためである。

【0041】上記固体誘電体の形状は、シート状でもフィルム状でもよく、厚みが0.01~4mmであることが好ましい。厚すぎると放電プラズマを発生するのに高電圧を要することがあり、薄すぎると電圧印加時に絶縁破壊が起こり、アーク放電が発生することがある。また、固体誘電体の形状として、容器型のものも用いることができる。

【0042】固体誘電体の材質としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック、ガラス、二酸化珪素、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等の金属酸化物、チタン酸バリウム等の複酸化物、及びこれらの複層化したもの等が挙げられる。

【0043】特に、固体誘電体は、比誘電率が2以上(25℃環境下、以下同じ)であることが好ましい。比誘電率が2以上の誘電体の具体例としては、ポリテトラフルオロエチレン、ガラス、金属酸化膜等を挙げることができる。さらに高密度の放電プラズマを安定して発生させるためには、比誘電率が10以上の固定誘電体を用いることが好ましい。比誘電率の上限は特に限定されるものではないが、現実の材料では18,500程度のものが知られている。比誘電率が10以上の固体誘電体としては、例えば、酸化チタン5~50重量%、酸化アルミニウム50~95重量%で混合された金属酸化物皮膜、または、酸化ジルコニウムを含有する金属酸化物皮膜からなり、その被膜の厚みが10~1000μmであるものを用いることが好ましい。

【0044】上記電極間の距離は、固体誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して適宜決定されるが、1~50mmであることが好まし

い。1mm未満では、電極間の間隔を置いて設置するのに充分でないことがある。50mmを超えると、均一な放電プラズマを発生させにくい。

【0045】本発明のパルス電界について説明する。図1にパルス電圧波形の例を示す。波形(a)、(b)はインパルス型、波形(c)はパルス型、波形(d)は変調型の波形である。図1には電圧印加が正負の繰り返しであるものを挙げたが、正又は負のいずれかの極性側に電圧を印加するタイプのパルスを用いてもよい。また、直流が重畳されたパルス電界を印加してもよい。本発明におけるパルス電界の波形は、ここで挙げた波形に限定されず、さらに、パルス波形、立ち上がり時間、周波数の異なるパルスを用いて変調を行ってもよい。上記のような変調は高速連続表面処理を行うのに適している。

【0046】上記パルス電界の立ち上がり及び/又は立ち下がり時間は、100μs以下が好ましい。100μsを超えると放電状態がアークに移行しやすく不安定なものとなり、パルス電界による高密度プラズマ状態を保持しにくくなる。また、立ち上がり時間及び立ち下がり時間が短いほどプラズマ発生の際のガスの電離が効率よく行われるが、40ns未満の立ち上がり時間のパルス電界を実現することは、実際には困難である。より好ましくは50ns~5μsである。なお、ここでいう立ち上がり時間とは、電圧変化が連続して正である時間、立ち下がり時間とは、電圧変化が連続して負である時間を指すものとする。

【0047】また、パルス電界の立ち下がり時間も急峻であることが好ましく、立ち上がり時間と同様の100μs以下のタイムスケールであることが好ましい。パルス電界発生技術によっても異なるが、立ち上がり時間と立ち下がり時間とが同じ時間に設定できるものが好ましい。

【0048】上記パルス電界の電界強度は、0.5~250kV/cmとなるようにするのが好ましい。電界強度が0.5kV/cm未満であると処理に時間がかかりすぎ、250kV/cmを超えるとアーク放電が発生しやすくなる。

【0049】上記パルス電界の周波数は、0.5~100kHzであることが好ましい。0.5kHz未満であるとプラズマ密度が低いため処理に時間がかかりすぎ、100kHzを超えるとアーク放電が発生しやすくなる。より好ましくは、1~100kHzであり、このような高周波数のパルス電界を印加することにより、処理速度を大きく向上させることができる。

【0050】また、上記パルス電界におけるひとつのパルス継続時間は、1~1000μsであることが好ましい。1μs未満であると放電が不安定なものとなり、1000μsを超えるとアーク放電に移行しやすくなる。より好ましくは、3~200μsである。ここで、ひとつのパルス継続時間とは、図1中に例を示してあるが、

10

20

30

40

50

ON、OFFの繰り返しからなるパルス電界における、ひとつのパルスの連続するON時間を言う。

【0051】本発明の被処理体としては、半導体素子、金属、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラフルオロエチレン、アクリル樹脂等のプラスチック、ガラス、セラミック等が挙げられる。被処理体の形状としては、板状、フィルム状等のものが挙げられるが、特にこれらに限定されない。本発明の処理方法によれば、様々な形状を有する被処理体の処理に容易に対応することが出来る。

【0052】本発明は、上記電極間に電界、特にパルス状電界を印加して発生する処理ガスのプラズマを被処理体に接触させる際、プラズマ化前の処理ガスが直接被処理体に接触させるのを防止し、得られた堆積膜ムラ又は被処理体の表面ムラを防止するためから、プラズマ放電が安定するまで予備放電を行い、その後にプラズマを被処理体に接触させる必要がある。

【0053】特に、ガス吹き出し口ノズルを有する固体誘電体を通して対向電極間で発生したプラズマを被処理体に向かって導くようになされているガン型ノズル体を用いる装置においては、電極間に電圧印加後発生する放電状態を安定させる予備放電を行った後、ガス吹き出し口ノズルを被処理体表面に移動させるノズル体待機機構を有するプラズマ発生機構を用いることが好ましい。

【0054】本発明において、ガス吹き出し口ノズルを有する固体誘電体を通して対向電極間で発生したプラズマを被処理体に向かって導くようになされているガン型ノズル体としては、例えば、対向する電極間で発生したプラズマをガス吹き出し口ノズルによって該対向電極間の空間の外に配置された被処理体に向かって導くようになされているノズル体や一つの電極にガス吹き出し口ノズルを備えた固体誘電体容器を配置し、当該吹き出し口ノズルに対向させて他の電極上に配置された被処理体に向けてプラズマを吹き出させるノズル体等が挙げられる。

【0055】上記のノズル体を用いる方法において、電圧印加後、放電状態が安定するまで予備放電を行い、予備放電時にはプラズマが直接被処理体に接触しない位置に待機させ、放電状態が安定した後に被処理体の処理すべき箇所にノズル体を移動することができるノズル体待機機構を設けることで不良品発生数を抑えることができる。その装置の概略を図2に示す。

【0056】図2において、処理ガスはノズル体6に導入され、プラズマを被処理体14上に吹き付け処理する装置であるが、電圧印加開始から放電状態が安定するまでの間はAの位置で予備放電を行い、放電状態が安定した後に被処理体14表面のプラズマ処理すべき箇所Bに移動させるようにする。また、この装置においては、支持台15を取り巻くリング状フード10を設けることに

より、処理ガスの排気を行うことができ、さらに、搬送ロボット20を併設することにより、被処理体カセット21から被処理体14の出し入れを行い、効率的に被処理体の処理を行うことができる。上記ノズル体待機機構は、ノズル体を掃引するためのX-Y-Z移動装置と併用することができる。

【0057】また、図3は、ガス吹き出し口を供えた円筒状固体誘電体を用いてプラズマガスを被処理体に吹き付ける方法の一例の断面を示す図である。1は電源、2は外側電極、3は内側電極、4は固体誘電体、5はガス吹き出し口、7は処理ガス導入口、14は被処理体をそれぞれ表す。例えば、処理ガスは、ガス導入口7から筒状の固体誘電体容器内の放電空間に導入され、筒状固体誘電体容器の外側に配置された電極2と筒状固体誘電体容器内部に配置された内側電極3との間にパルス電界を印加することによって処理ガスのプラズマを発生させ、ノズル体待機機構（図示せず）を有するノズル体から被処理体14に吹き付けることによって、被処理体を処理する。この方法による処理では、被処理体は、直接高密度プラズマ空間にさらされることが無く、表面のみにプラズマ状態のガスを運び、処理を行うので電氣的熱的負担が軽減された好ましい方法である。

【0058】本発明のプラズマ処理においては、処理前の被処理体表面の酸化防止、被処理体の処理後の表面の保護等の観点から、プラズマと被処理体との接触部近傍を不活性ガス雰囲気中に保った状態で処理を行うのが好ましい。

【0059】プラズマと被処理体との接触部近傍を不活性ガス雰囲気中に保つ手段としては、例えば、ガスカーテン機構による方法、又は不活性ガスで満たされた容器内で処理を行う方法等が挙げられる。

【0060】例えば、図4は、全体を不活性雰囲気下において処理する装置の例である。例えば、被処理体の搬送ロボット20を用いるための搬送室31及びそのためのシャッター32を備えた不活性ガス容器30に、上記のプラズマと被処理体の接触部近傍の主要部を収納した装置を用いるのが好ましい。図4において、不活性ガス容器30には、矢印方向に不活性ガスを常時供給させるだけで良く、気密性は必要なく、真空ポンプは不要であり、簡単なブロワー型排風機でよく、不活性ガス容器30自体の耐圧性は不要であり、簡単なチャンバーで良い。不活性ガス容器内に収納した装置では、X-Y-Z移動機構を備えたプラズマガスノズル体6に白抜き矢印方向から処理ガスを導入させ、被処理体14に吹き付け、所望の処理を行う。また、排ガスは排気ガス筒10から排気する。また、被処理体14は、搬送ロボット20により搬送室31内にあるカセット21から出し入れされる。また、処理された製品はシャッター32を通して出し入れされる。

【0061】さらに、図5は、同軸型円筒ノズルを用



い、ガスカーテン機構によりプラズマと被処理体との接触部近傍を不活性ガス雰囲気を保つ装置であって、該接触部の周囲にガス排気機構を有し、さらに該ガス排気機構の周囲にはガスカーテン機構を配設した不活性ガスシャワー機能を付加した装置を用いてプラズマを被処理体に吹き付ける装置と被処理体の搬送機構を備えた装置の一例を示す図である。図5において、1は電源、2は外側電極、3は内側電極、4は固体誘電体、5はガス吹き出し口、6は同軸型円筒ノズルを有するノズル体、7は処理ガス導入口、10は内周排気ガス筒、11は外周排気ガス筒、12は不活性ガス導入口、13は不活性ガス吹き出し細孔、14は被処理体、41は搬入ベルト、42は処理部ベルト、43は搬出ベルトをそれぞれ表す。図5には図示していないが、前述のノズル体待機機構兼ノズル体X-Y-Z移動機構と組み合わせて用いる。

【0062】例えば、処理ガスは、白抜き矢印方向にガス導入口7から筒状の固体誘電体容器内に導入され、筒状固体誘電体容器の外側に配置された電極2と筒状固体誘電体容器内部に配置された内側電極3との間にパルス状電界を印加することによってプラズマガスとして吹き出し口5から吹き出され、内周排気ガス筒10から吸引回収される。一方、被処理体14は、最初は搬入ベルト41により運ばれ、次に処理部ベルト42により搬送されガス吹き出し口からのプラズマガスが吹き付けられ、処理され、次いで搬出ベルト43で運び出されるという3工程の搬送工程を経て搬送される。また、不活性ガスは、不活性ガス導入口12から導入され、下部にある不活性ガス吹き出し細孔13から搬送される被処理体に向けて吹き出され、ガスカーテンの役割をして被処理体の雰囲気を不活性ガス雰囲気に保つ。不活性ガスは、外周排気ガス筒11から回収される。なお、搬送ベルトは、送りスピードを任意に調整できるものを用いることにより処理の強弱等の制御が可能となる。さらに、処理部ベルトには加熱機構を有するようにしてもよい。

【0063】本発明のパルス電界を用いた大気圧放電では、全くガス種に依存せず、電極間において直接大気圧下で放電を生じせしめることが可能であり、より単純化された電極構造、放電手順による大気圧プラズマ装置、及び処理手法でかつ高速処理を実現することができる。また、パルス周波数、電圧、電極間隔等のパラメータを調整することにより、所望のプラズマ処理を行うことができる。

#### 【0064】

【実施例】本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0065】実施例1

予備放電機能を付加した図5の装置を用いて、基材上に窒化珪素膜の形成を行った。図5の装置において、電極2及び電極3としては、SUS304製ステンレス電極

を用い、固体誘電体4としてアクリル製成形品を用いた。電極3と固体誘電体4は、約2mmの間隔をおいて放電空間を形成している。被成膜基材として、ポリイミドフィルムを用いた。

【0066】処理ガスとして、テトラメチルシラン0.16%、アンモニア16%をアルゴンガスにより希釈したガスを用い、導入口7から導入した。電極間に図1(a)のパルス波形を、パルス立ち上がり速度5 $\mu$ s、電圧10kVのパルス電界を印加し、予備放電を行った後、大気圧近傍で5秒間成膜を行ったところ、基材上に2 $\mu$ m厚の窒化珪素膜の生成を確認した。XPS分析による残炭素測定の結果、C/Si=0.3%であった。

#### 【0067】比較例1

予備放電機能を付加しない図5の装置を用いる以外は、実施例1と同様にしてポリイミドフィルム基材上に窒化珪素膜を成膜した。基材上に1.5 $\mu$ m厚の窒化珪素膜の生成を確認した。XPS分析による残炭素測定の結果、C/Si=0.7%であった。実施例1と比較して、過渡状態でのプラズマにより、膜速度が劣り、膜質が劣っていた。

#### 【0068】

【発明の効果】本発明の電界を印加する常圧プラズマ処理方法によれば、大気圧近傍で、処理ガスのプラズマを被処理体に接触させる際、予備放電後に被処理体の処理を行うので、処理工程をより効率的なシステムとすることができ、処理の歩留まり向上に寄与できる。また、本発明の方法は、大気圧下での実施が可能であるので、容易にインライン化でき、本発明の方法を用いることにより処理工程全体の速度低下を防ぐことができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のパルス電界の例を示す電圧波形図である。

【図2】本発明で用いるプラズマと被処理体の接触方法の例を示す図である。

【図3】本発明で用いるプラズマと被処理体の接触方法の例を示す図である。

【図4】本発明で用いるプラズマと被処理体の接触方法の例を示す図である。

【図5】本発明で用いるプラズマと被処理体の接触方法の例を示す図である。

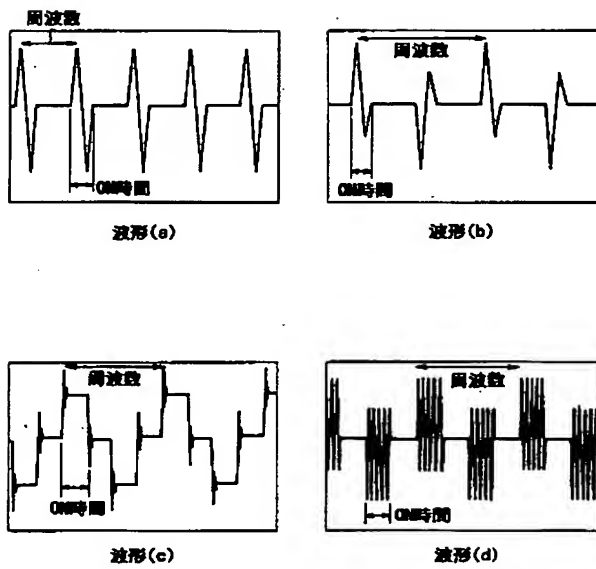
#### 【符号の説明】

- 1 電源（高電圧パルス電源）
- 2、3 電極
- 4 固体誘電体
- 5 ガス吹き出し口
- 6 ノズル体
- 7 ガス導入口
- 10、11 排気ガス筒
- 12 不活性ガス導入口
- 13 不活性ガス噴出細孔

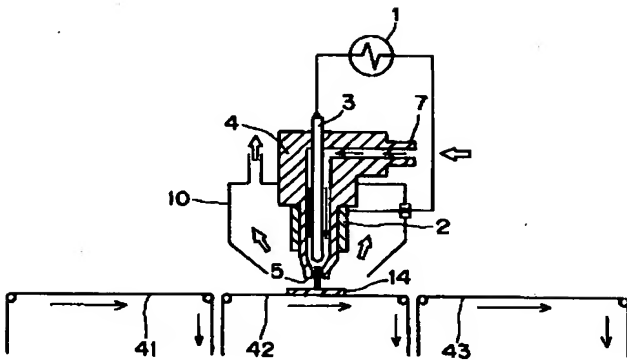
- 14 被処理体
- 15 支持台
- 20 搬送ロボット
- 21 カセット
- 22 アーム
- 30 容器

- 31 搬出入室
- 32 シャッター
- 41 搬入ベルト
- 42 処理部ベルト
- 43 搬出ベルト

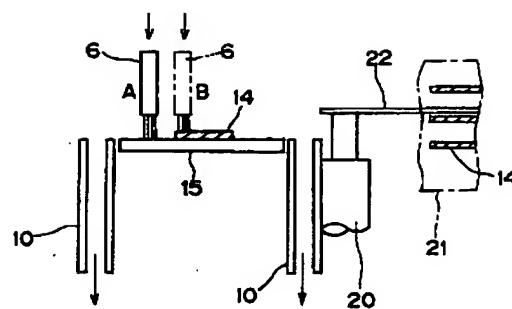
【図1】



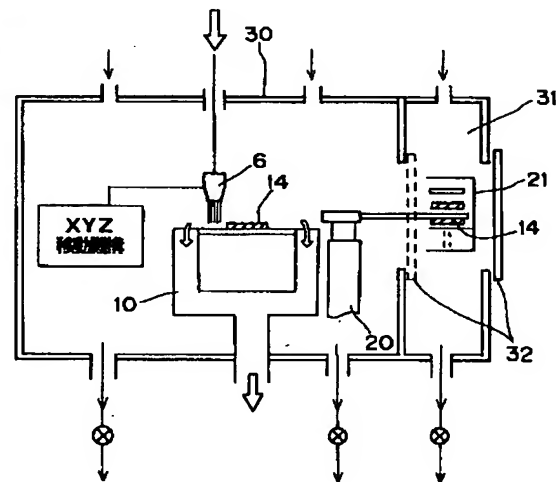
【図3】



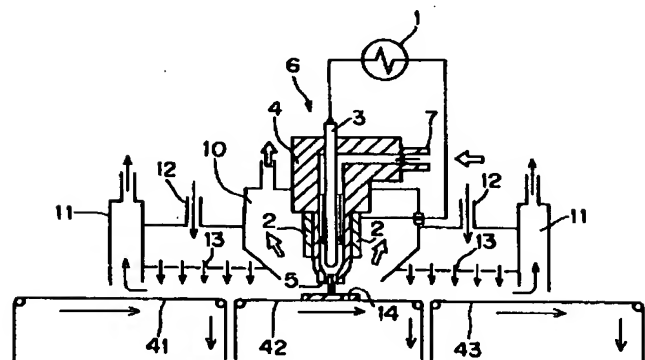
【図2】



【図4】



【図5】



## フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 5 H 1/24

H 0 1 L 21/302

B

(72)発明者 湯浅 基和

Fターム(参考) 4G075 AA24 BA05 BC06 BD14 CA47

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学  
工業株式会社内

4K030 AA06 AA09 AA13 AA16 BA40

CA07 CA12 EA06 FA03 JA09

(72)発明者 本間 孝治

JA11 JA18 KA30

東京都東大和市立野2-703 株式会社ケ  
ミトロニクス内

5F004 BA20 DA00 DA22

5F045 AA08 AB03 AB04 AC01 AC17

AE29 BB02 BB08 DP03 EB02

EE14 EF02 EH04 EH05 EH07

EH09 EH20 EM09 EM10